

Supramolekulares Engineering mit Makromolekülen: ein alternatives Konzept zur Herstellung von Blockcopolymeren**

Bas G. G. Lohmeijer und Ulrich S. Schubert*

Blockcopolymer bilden eine wichtige Klasse von Materialien, die eine große Aufmerksamkeit aufgrund ihrer bemerkenswerten Mikro- und Nanophasenmorphologie genießen. Sie zeigen einzigartige Eigenschaften im Vergleich zu entsprechenden Homopolymeren oder deren Mischungen. Bekannte Beispiele für Blockcopolymermorphologien sind dabei Lamellen, hexagonal gepackte Zylinder und kubisch-innenzentrierte Kugelpackungen.^[1] In den letzten Jahrzehnten wurden wichtige Fortschritte bei der Synthese, Charakterisierung sowie Anwendung von Blockcopolymeren erzielt. Insbesondere die anionische Polymerisation wurde dabei sehr erfolgreich bei der kontrollierten Synthese eingesetzt.^[2] Verschiedene andere Routen wurden ebenfalls realisiert, z. B. die kontrollierte radikalische Polymerisation,^[3] kationische Polymerisation,^[4] Gruppen-Transfer^[5] und Metathese^[6] oder eine Kombinationen dieser Techniken. Trotz aller dieser Fortschritte bleibt die Synthese von Blockcopolymeren für bestimmte Materialien aber noch immer eine Herausforderung. Weiterhin konnten verschiedene sehr interessante Kombinationen bislang nicht verwirklicht werden. Auf der anderen Seite zeigen aktuelle Entwicklungen im Bereich der supramolekularen Chemie, dass kleine (selbst)komplementäre Bausteine durch Selbstorganisationsprozesse zu großen, sehr definierten Strukturen führen können. Zusammengehalten werden die Bausteine durch nicht-kovalente Bindungen bzw. Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen^[7] und Metall-Ligand-Koordinationen.^[8] In diesem Beitrag beschreiben wir ein neuartiges, sehr definiertes und hocheffizientes Bauprinzip für Blockcopolymer unter Nutzung von supramolekularen Wechselwirkungen, in diesem Fall Metall-Ligand-Koordination. Mit dieser Methode können neue Kombinationen von Blockcopolymeren hergestellt werden, die bislang nicht oder nur sehr schwierig zugänglich waren. Dies erlaubt gleichzeitig auch den Vergleich der neuartigen metallo-supramolekularen Verbindungen mit bekannten und genau untersuchten kovalenten Blockcopolymeren. Für diesen Zweck wurde der Terpyridinligand als zentraler Baustein ausgewählt, der bekannt ist für seine besondere Fähigkeit zur

Bildung von stabilen Bis-Komplexen mit einer Vielzahl von Übergangsmetallionen (Abbildung 1).^[9] Der Hauptvorteil des Metallkomplexes als Verbrückungseinheit besteht in der Möglichkeit zur selektiven Spaltung eben dieser Verknüpfung. Aus diesem Grund sind neuartige „intelligente“ Materialien zugänglich. Zusätzlich kann der Einbau des Metallions an der Grenzfläche zwischen den Blöcken weitere interessante Besonderheiten hinsichtlich der Morphologie, den thermischen und mechanischen sowie den photophysikalischen Eigenschaften eröffnen.

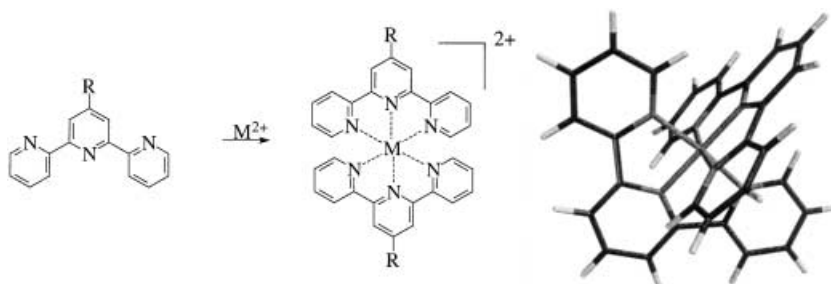


Abbildung 1. Bis-Terpyridin-Metallkomplex (links: Schematische Darstellung, rechts: Ergebnis des Molecular Modelings).

Das Konstruktionsprinzip der supramolekularen Blockcopolymer ist vergleichbar mit dem von kovalenten Systemen. Zuerst werden definierte Oligomere mit einer engen Polydispersität (< 1.15) und mit funktionalen Endgruppen (Telechele) mit kontrollierten Polymerisationsmethoden hergestellt. Durch einfache organische Reaktionen wird der Terpyridinligand dann an den Kettenenden eingeführt. Die Kombination verschiedener Terpyridin-funktionalisierter Oligomere über Selbstorganisationsprozesse führt dann direkt zu den gewünschten Blockcopolymeren (Abbildung 2). Ein entscheidender Aspekt bei dieser Methode der Herstellung von hochdefinierten, supramolekularen Blockcopolymeren ist dabei die Fähigkeit der Terpyridinliganden zur selektiven Bindung von genau einem Übergangsmetallion und zur Bildung von „Mono“-Komplexen bei einem 1:1-Verhältnis von Ligand zu Metallion.^[10] Insbesondere Rutheniumionen wurden in der supramolekularen Chemie bereits erfolgreich zum Aufbau von asymmetrischen Komplexen angewendet (Abbildung 2).^[11]

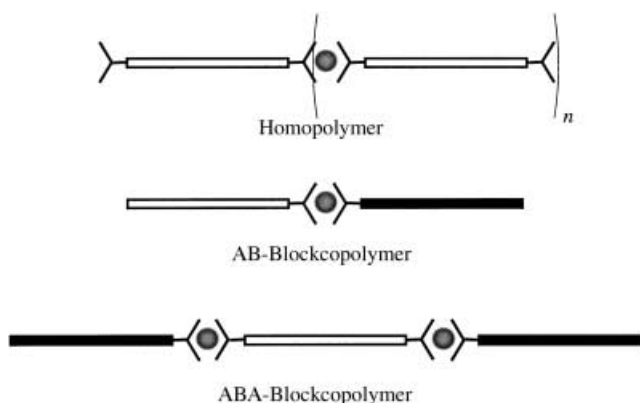


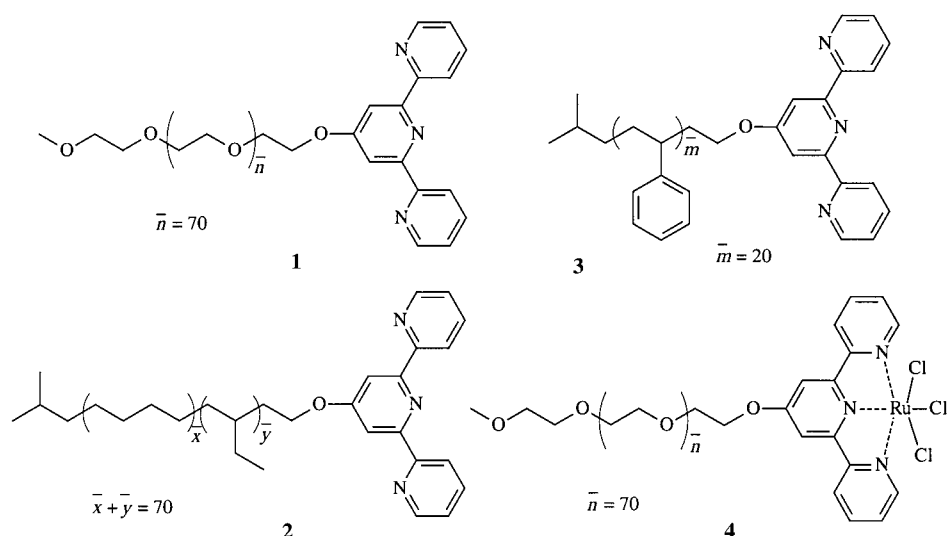
Abbildung 2. Molekulares Engineering von metallo-supramolekularen A_n -, AB- und ABA-Blockcopolymeren.

[*] Prof. Dr. U. S. Schubert, Ir. B. G. G. Lohmeijer
Macromolecular Chemistry and Nanoscience
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31)40-247-4186
E-mail: u.s.schubert@tue.nl

und
Center for Nanoscience
Ludwig-Maximilians-Universität München
Geschwister-Scholl-Platz 1, 80539 München (Deutschland)

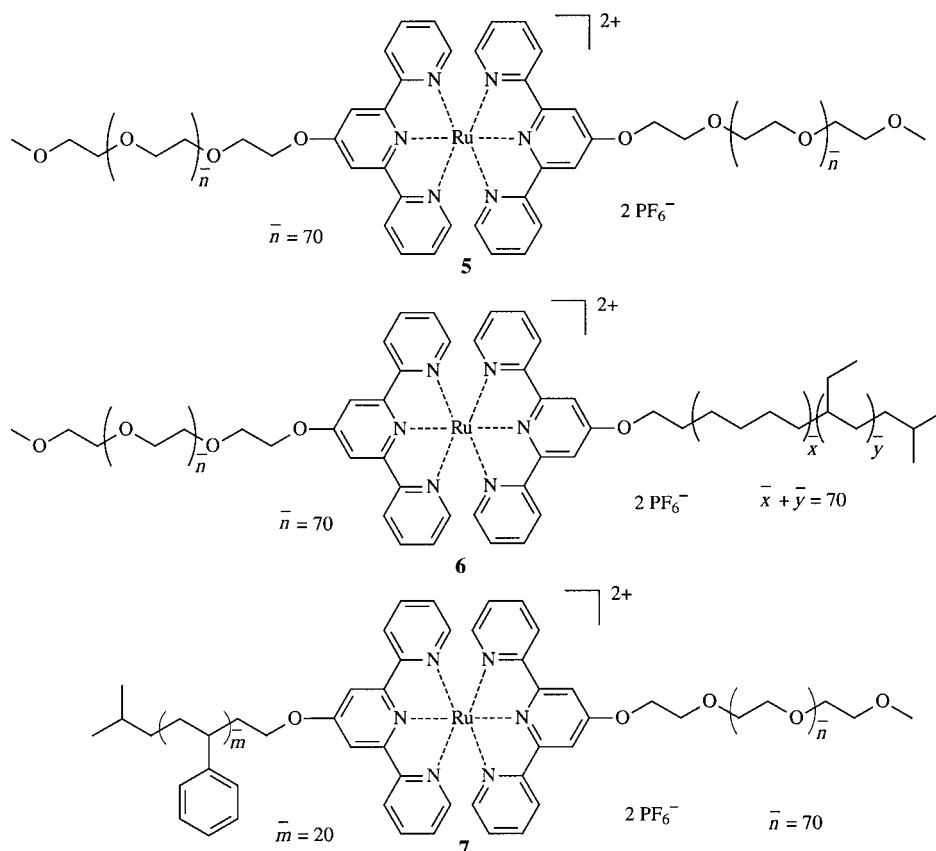
[**] Diese Arbeit wurde durch das Dutch Polymer Institute (DPI) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hier beschreiben wir die Verwendung von Terpyridin-funktionalisierten Polymeren für das Engineering von supramolekularen AB-, (AB)_n- und ABA-Blockcopolymere. Um die Anwendbarkeit dieses Konzeptes zu zeigen, wurden bekannte Systeme ausgewählt, die bereits als kovalente Systeme existieren. Kürzlich haben wir die Einführung von Terpyridinliganden in Hydroxy-funktionalisierte Oligomere des Poly(ethylenoxid)- (PEO) und Poly(tetramethylenoxid)-Typs (PTMO) in einer Suspension von KOH in DMSO beschrieben.^[12] Diese Strategie wurde nun erweitert auf Hydroxy-funktionalisiertes Polystyrol (PS)^[13] und Poly(ethylen-co-butylen) (PEB, Schema 1). In diesen Fällen wurde Toluol als Lösungsmittel und ein Kronenether zur Verbesserung der Basenlöslichkeit verwendet. Der Terpyridinligand konnte dabei in hohen Ausbeuten in einer Williamson-artigen Etherbildung an die Polymerenden gebunden werden. Für diesen Zweck wurden für jede Polymerklasse die Reaktionsbedingungen entsprechend optimiert. Die vollständige Derivatisierung des Präpolymers mit der Terpyridineinheit wurde mit ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UV/Vis-Spektroskopie, Größenausschlußschromatographie (GPC) und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen. Zur selektiven Bildung der AB-Blockcopolymere wurde das Poly(ethylenoxid) **1** mit Ru(III)Cl₃ umgesetzt. Es bildet sich ausschließlich der gewünschte Mono-Komplex **4** (einfache Aufarbeitung durch Ausfällung). Die Verbindung wurde dann in einem Selbstorganisations-Schritt mit den Terpyridin-funktionalisierten Polymeren **1**, **2** und **3** umgesetzt. Bei diesen Reaktionen wurde Ethanol als Reduktionsmittel sowie *N*-Ethylmorpholin als Katalysator für die Reduktion der Ru^{III}-Ionen zu Ru^{II}-Ionen verwendet. Als Resultat wurden die Bis-Komplexe aus den Ru-gefüllten Terpyridineinheiten und den unkomplexierten Terpyridinen unter Bildung von unsymmetrischen Dimeren erhalten. Nach einem Austausch der Gegenionen durch Zusatz eines Überschusses von NH₄PF₆ konnten die supramolekularen AB-Blockcopolymere **5**, **6** und **7** durch



Schema 1. Die Terpyridin-funktionalisierten Bausteine Poly(ethylenoxid) **1**, Poly(ethylen-co-butylen) **2**, Polystyrol **3** sowie **1** nach der Reaktion mit Ru(III)Cl₃ **4**.

Ausfällen oder Extraktion isoliert werden (Schema 2). Zusätzlich wurde noch ein GPC-Reinigungsschritt (BioBeads SX-1 in CH₂Cl₂) durchgeführt. Die relativ niedrigen Ausbeuten (35–50 %) können mit den intensiven Reinigungsverfahren sowie den bislang verwendeten sehr kleinen Mengen erklärt werden. Die vergleichbaren Modellkomplexe wurden in Ausbeuten bis zu 97 % isoliert.^[9b] Eine eventuell niedrige



Schema 2. Isolierte metallo-supramolekulare Blockcopolymere: PEO₇₀-[Ru]-PEO₇₀ **5**, PEO₇₀-[Ru]-PEB₇₀ **6** und PS₂₀-[Ru]-PEO₇₀ **7**.

Selektivität stellte kein Problem dar, da keine Homopolymere (AA oder BB) isoliert werden konnten.

Die UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung ergab die charakteristischen Metall-Ligand-Ladungstransfer-Banden („metal-to-ligand-charge-transfer bands“, MLCT) des Bis-Terpyridin-Ruthenium(II)-Komplexes bei 490 nm, während die Bande bei 390 nm – typisch für den *mono*-Terpyridin-Ruthenium(II)-Komplex – vollständig verschwunden war (Abbildung 3). Dies stellt bereits einen eindeutigen Nachweis

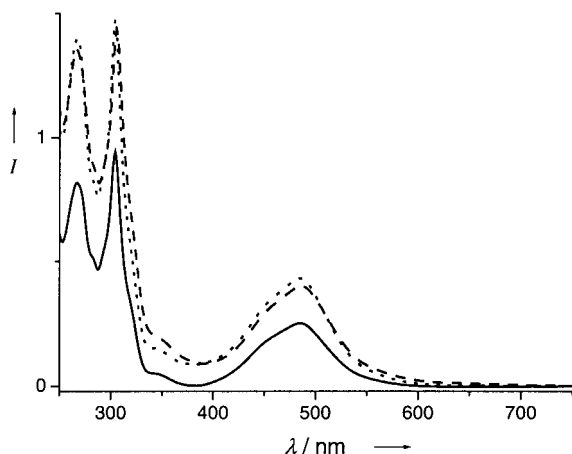


Abbildung 3. Die UV/Vis-Spektren der supramolekularen Blockcopolymere zeigen die Metall-Ligand-Ladungstransfer-Bande (MLCT) bei 490 nm (in CH_3CN): — 5, --- 6, ··· 7.

der erfolgreichen Bildung der Blockcopolymere dar. Zusätzlich können sowohl im ^1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die typischen Signalverschiebungen der Terpyridinprotonen des Komplexes im Vergleich zum freien Terpyridin-haltigen Oligomer beobachtet werden. Alle Signale wurden durch Vergleich mit den entsprechenden niedermolekularen Referenzkomplexen eindeutig zugeordnet. Das Verhältnis der Integrale der beiden Polymerblöcke entspricht dabei in allen drei Fällen sehr gut den erwarteten Verhältnissen. Dieser Befund schließt ebenfalls die Bildung von „Homodimeren“ aus. Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigte die Anwesenheit der verschiedenen Blöcke in den supramolekularen Blockcopolymeren, wobei die supramolekulare Verknüpfung teilweise während des MALDI-Prozesses aufgebrochen wurde (wie dies für diesen Typ von Metallkomplexen bekannt ist).

Analytische GPC ergab unter Verwendung sowohl eines UV/Vis- wie auch eines RI-Detektors je nur ein Signal. Dies beweist eindeutig die Bildung der metallo-supramolekularen Blockcopolymere und schließt endgültig mögliche Homopolymere aus (Abbildung 4). Die vergleichbaren Molmassen von 5, 6 und 7 resultieren dabei in ähnlichen Elutionsvolumina. Die Abwesenheit weiterer Signale zeigt auch die Stabilität auf der GPC-Säule. Schließlich ergaben auch eine Variation des pH-Wertes von 0 bis 14 keine Änderung im UV-Spektrum, welches die außergewöhnliche Stabilität dieser Ruthenium-Metallkomplexe bestätigt. Dennoch können die Metallkomplexe durch Verwendung von Redoxprozessen oder durch die Zugabe eines großen Überschusses eines sehr

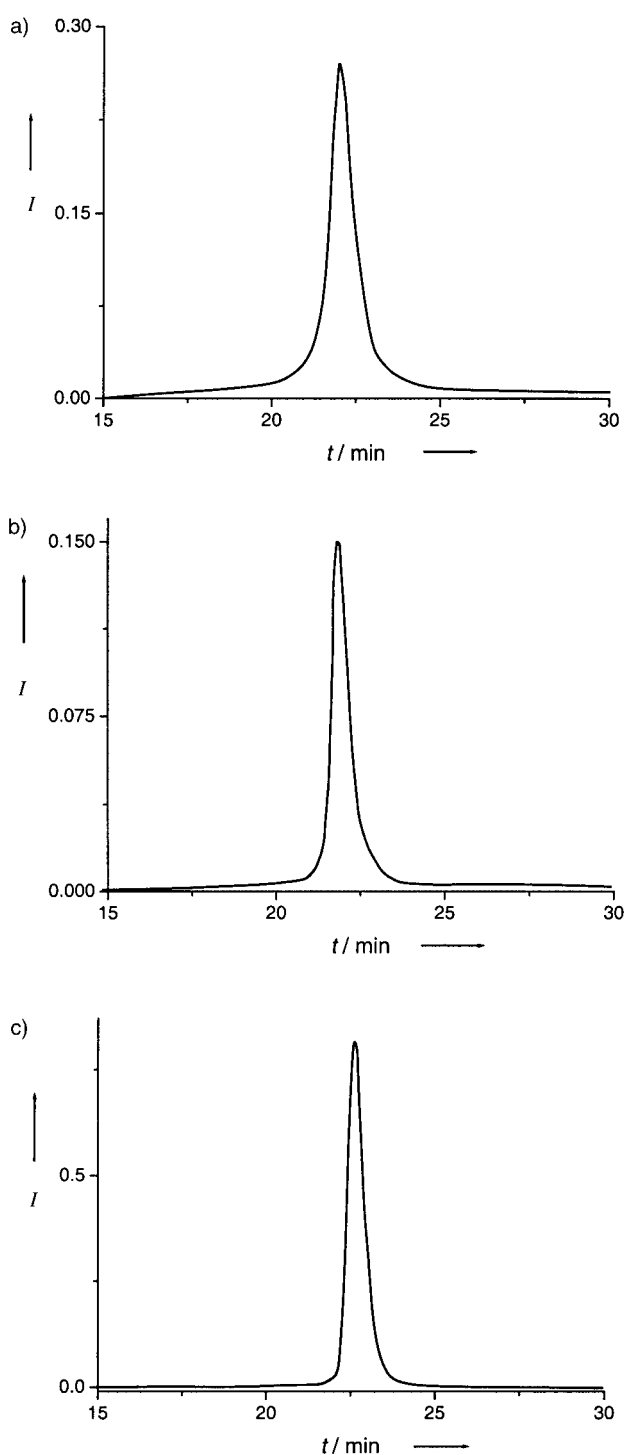


Abbildung 4. GPC-Kurven von a) 5, b) 6 und c) 7 (UV-Detektor, Eluent: CHCl_3 , Poly(styrol)-Eichung).

starken kompetitiven Liganden bei höherer Temperatur aufgebrochen werden (z.B. durch Hydroxyethylethylendiaminotriessigsäure-Natriumsalz, HEEDTA). Da die beschriebenen A-[Ru]-B-Blockcopolymere amphiphile Materialien darstellen, können diese auch zur Herstellung von definierten Micellen verwendet werden (für erste Beispiele siehe Lit. [14]). Dies wird sicherlich von großem Interesse für Anwendungen in der heterogenen Katalyse sowie in der Nanotechnologie sein. Wir konnten zeigen, dass eine supra-

molekulare Herstellungsmethode für Blockcopolymere realisierbar ist. Insbesondere die Kombination von Blöcken, die bislang nicht oder nur sehr schwierig mit gängigen Methoden zugänglich waren, können mit der beschriebenen Methode hergestellt werden. Durch die Einführung des Terpyridinliganden als Endgruppe(n) in verschiedenste Polymere unterschiedlicher Länge können eine Vielzahl von Bausteinen für Blockcopolymere erhalten werden (mehrere hunderte potenzielle funktionalisierte Präpolymere und Telechele sind alleine kommerziell erhältlich). Durch Verwendung der vorgestellten Strategie und durch Einsatz verschiedener Metall- sowie Gegenionen sind die Möglichkeiten zum Aufbau von Blockcopolymeren des beschriebenen Typs nahezu unendlich. Die Methode ist ideal für die Entwicklung von Bibliotheken von Blockcopolymeren mit kombinatorischen Verfahren, die auf einer systematischen Variation der Blockeigenschaften beruhen. Erste Experimente dieser Art werden im Moment durchgeführt. Zusätzlich öffnet die Reversibilität der supramolekularen Verknüpfung neue Wege zur Konstruktion von „schaltbaren“ Materialien. Dies kann zu neuartigen Anwendungen wie schaltbaren Klebern oder auch Systeme zur kontrollierten Freisetzung („release-on-demand-Systemen“) führen.

Experimentelles

Allgemeine Synthese von **1–3**: Pulverisiertes KOH und das entsprechende Präpolymer (**3:1**) wurden in einer Argon-Atmosphäre in trockenem DMSO bei 70 °C oder in trockenem Toluol mit [18]Krone-6 unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten wurde 4'-Chlor-2,2':6,2''-Terpyridin zugesetzt. Die Mischung wurde zwischen 24 und 48 Stunden erhitzt, danach in kaltes Wasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Alle Verbindungen wurden durch präparative GPC (BioBeads SX-1, CH₂Cl₂) gereinigt, gefolgt von einer Ausfällung in einem nicht lösenden Solvens. Verbindung **2** wurde zusätzlich durch Säulenchromatographie gereinigt (Silica, CH₂Cl₂ gefolgt von CH₂Cl₂:Et₃N (9:1)). Die Verbindungen wurden mit 9.75 g im Falle von **1** (95 %), 3.9 g im Falle von **2** (46 %) und 2.10 g im Falle von **3** (75 %) isoliert. Ausgewählte analytische Daten: **1**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.68 (dt, *J* = 4.8, 2.0 Hz, 2H; H₆, H₆'), 8.61 (dt, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 2H; H₃, H₃'), 8.04 (s, 2H; H₃', H₅'), 7.85 (td, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 2H; H₄, H₄'), 7.34 (ddd, *J* = 8.0, 4.8, 2.0 Hz, 2H; H₅, H₅'), 4.40 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H; tpyOCH₂), 3.93 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H; tpyOCH₂CH₂) 3.83–3.45 (m, 280H, PEO-Hauptkette), 3.38 ppm (s, 3H; OCH₃); UV/Vis (H₂O): λ_{max} = 278, 234 nm; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 3436 g mol⁻¹; GPC (RI): *M*_n = 2360, PDI = 1.21. **2**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.69 (dt, *J* = 4.8, 2.0 Hz, 2H; H₆, H₆'), 8.62 (dt, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 2H; H₃, H₃'), 8.01 (s, 2H; H₃', H₅'), 7.85 (td, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 2H; H₄, H₄'), 7.32 (ddd, *J* = 8.0, 4.8, 2.0 Hz, 2H; H₅, H₅'), 4.25 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H; tpyOCH₂), 1.58–0.68 ppm (m, 560H; PEB-Hauptkette); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 278, 243 nm; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 4151 g mol⁻¹; GPC (UV): *M*_n = 4450, PDI = 1.19. **3**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): Signale sind verbreitert δ = 8.67 (bm, 2H; H₆, H₆'), 8.60 (bm, 2H; H₃, H₃'), 7.91 (s, 2H; H₃', H₅'), 7.83 (bm, 2H; H₄, H₄'), 7.31–6.39 (102H; C₆H₅ PS-Hauptkette; H₅, H₅'), 4.11–3.96 (bm, 2H; tpyOCH₂), 2.66, 2.18–1.10, 0.78 ppm (bm, 49H, CH₂, CH (PS-Hauptkette)) UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 278, 243 nm; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 2104 g mol⁻¹; GPC (UV): *M*_n = 1850, PDI = 1.10.

Herstellung des Ruthenium(III)-Komplexes **4**: Eine Lösung von **2** (1.00 g, 0.29 mmol) in Methanol (25 mL) wurde bei 60 °C gerührt und mit einer äquimolaren Menge an RuCl₃·*n*H₂O (0.076 g, 0.29 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht erhitzt und dann auf –20 °C abgekühlt. Der entstehende dunkelorange Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und zweifach mit eiskaltem Wasser sowie Diethylether gewaschen, Ausbeute: 1.05 g (99 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.92–3.46 (m,

280H; PEO-Hauptkette), 3.38 ppm (s, 3H OCH₃); UV/Vis (H₂O): λ_{max} = 272, 375 nm; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 3447 g mol⁻¹.

Allgemeine Anleitung für die Herstellung der metallo-supramolekularen Blockcopolymere **5–7**: Eine Lösung von **1**, **2** oder **3** und **4** (1:1) in MeOH (5 mL) wurde für 30 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einiger Tropfen von *N*-Ethylmorpholin änderte sich die Farbe von orange nach rot. Die Lösung wurde über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde ein Überschuss an NH₄PF₆ (45 mg, 0.27 mmol) zugesetzt und das Rohprodukt durch Filtration des Niederschlages oder Extraktion mit Methylenchlorid nach der Zugabe von Wasser isoliert. Eine weitergehende Reinigung wurde mit präparativer GPC (BioBeads SX-1, THF und/oder CH₂Cl₂) erreicht. Der Überschuss an NH₄PF₆ wurde mit Wasser ausgewaschen, nachdem **5**, **6** und **7** in CHCl₃ gelöst wurden. Die Verbindungen wurden mit 97 mg im Falle von **5** (50 %), 76 mg im Falle von **6** (36 %) und 40 mg im Falle von **7** (35 %) isoliert. Ausgewählte analytische Daten: **5**: ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 8.49 (dt, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 4H; H₃, H₃'), 8.35 (s, 4H; H₃', H₅'), 7.91 (td, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 4H; H₄, H₄'), 7.37 (dt, *J* = 5.6, 1.2 Hz, 4H; H₆, H₆') 7.16 (ddd, *J* = 8.0, 5.6, 1.2 Hz, 4H; H₅, H₅'), 4.67 (t, *J* = 4.4 Hz, 4H; tpyOCH₂), 4.05 (t, *J* = 4.4 Hz, 4H; tpyOCH₂CH₂), 3.80–3.38 (m, 570H, PEO-Hauptkette), 3.31 ppm (s, 6H; OCH₃); UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}: 486, 304, 267 nm; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}: 486, 304, 267 nm; GPC (UV): *M*_n = 16780, PDI = 1.13; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 6627 g mol⁻¹. **6**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.40 (dt, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H; H₃, H₃' PEO), 8.36 (dt, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H; H₃, H₃', PEB), 8.29 (s, 2H; H₃', H₅', PEO), 8.17 (s, 2H; H₃', H₅', PEB), 7.81 (m, 4H; H₄, H₄', PEB + PEO), 7.37 (m, 4H; H₆, H₆', PEB + PEO), 7.18 (m, 4H; H₅, H₅', PEB + PEO), 4.76 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H; tpyOCH₂, PEO), 4.58 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H; tpyOCH₂, PEB), 4.09 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H; tpyOCH₂CH₂, PEO), 3.87–3.41 (m, 290H, PEO-Hauptkette), 3.38 (s, 3H; OCH₃), 1.68–0.80 ppm (m, 580H, PEB-Hauptkette); UV/Vis (CH₃CN) λ_{max}: 486, 304, 267 nm; GPC (UV): *M*_n = 12410, PDI = 1.10; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 7502 g mol⁻¹. **7**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.36 (td, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H; H₃, H₃', PEO), 8.26 (s, 2H; H₃', H₅', PS), 8.17 (bm, 2H; H₃, H₃', PS), 7.88–7.73 (bm, 6H; H₃, H₃'(PS), H₃', H₅' (PS), H₄, H₄' (PEO)), 7.33–6.32 (bm, 110H; C₆H₅ (PS-Hauptkette) und Terpyridinsignale), 4.74 (t, *J* = 3.6 Hz, 2H; tpyOCH₂, PEO), 4.28–4.04 (m, 4H, tpyOCH₂CH₂ (PEO), tpyOCH₂ (PS)), 3.92–3.42 (m, 290H; PEO-Hauptkette), 3.38 (s, 3H; OCH₃), 1.72–0.60 ppm (m, 50H; CH₂, CH (PS-Hauptkette)); UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}: 486, 305, 268 nm; GPC (UV): *M*_n = 7800, PDI = 1.08; MALDI-TOF-MS: *M*_n = 5348 g mol⁻¹.

Eingegangen am 22. April 2002 [Z19125]

- [1] a) N. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers*, Academic Press, London, **1977**; b) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford Science Publications, Oxford, **1998**.
- [2] a) M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168–1169; b) N. Hadjichristidis, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747–3792.
- [3] a) K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [4] a) J. P. Kennedy, E. G. Melby, A. Vidal, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9, 833–847; b) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3745.
- [5] a) J. P. Kennedy, R. H. Wondraczek, *Polym. Bull.* **1981**, 4, 445–450; b) T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 127–132; c) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706–5708.
- [6] a) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1988**, 21, 1885–1888; b) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [7] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5473–5475; c) J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, 2, 461–467.
- [8] a) E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467–3475; b) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1993**, 90, 5394–5398; c) E. He, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1689–1746; d) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071–4098.

- [9] Siehe z.B.: a) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69–121; b) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, P. Andres, H. Hofmeier, C. H. Weidl, E. Herdtweck, E. Dulkeith, A. Morteani, N. E. Hecker, J. Feldmann, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1249–1252.
- [10] a) G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649–1655; b) C. M. Harris, T. N. Lockyer, N. C. Stephenson, *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 1741–1743; c) J. Pickardt, B. Staub, K. O. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1217–1224.
- [11] a) B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404–1407; b) T. Togano, N. Nagao, M. Tsuchida, H. Kumakura, K. Hisamatsu, F. S. Howell, M. Mukaida, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 195, 221–225.
- [12] a) O. Hien, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1156–1161; b) C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Macromol. Symp.* **2001**, 163, 177–187.
- [13] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, 85, 460–461.
- [14] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, 35, 4560–4563; J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 555–560; J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, S. K. Varshney, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, 35, 7427–7435.

Gezielte Synthese von ferromagnetisch gekoppelten Komplexen mit modifizierten 1,3,5-Trihydroxybenzolliganden**

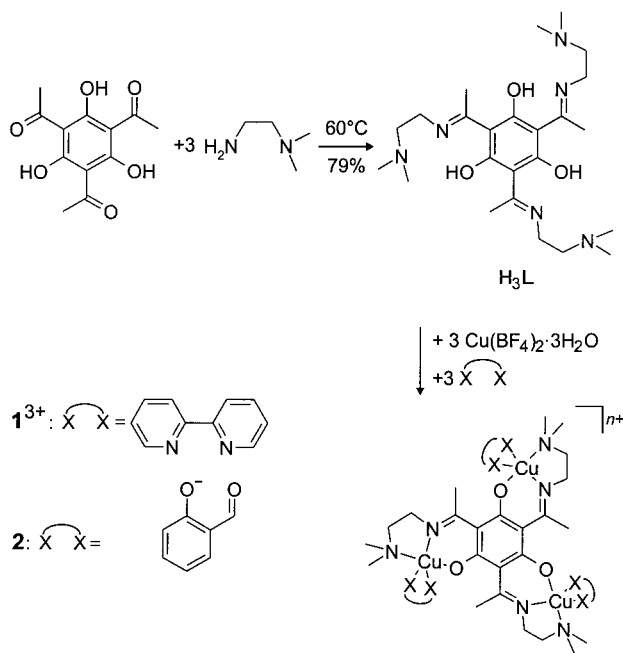
Thorsten Glaser,* Mareike Gerenkamp und Roland Fröhlich

Professor Karl Wieghardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gezielte Synthese von Magneten, die aus molekularen Einheiten aufgebaut sind, hat in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. Als wichtigster Punkt hat sich hierbei das Zusammenfügen von molekularen Bausteinen zu supramolekularen magnetischen Materialien erwiesen.^[1] Wie Kahn betonte, bildet die gezielte Synthese von molekularen Bausteinen mit *ferromagnetischen* Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren die Basis für die Entwicklung neuer Klassen von molekularen Magneten.^[2] Einen Ansatz zur Synthese von Materialien mit ferromagnetischen Wechselwirkungen liefert die *m*-Phenylverbrückung von organischen Radikalen auf der Basis des Spinpolarisierungsmechanismus.^[3] Dieses Konzept wurde unter Verwendung von

Pyrimidin und Resorcinol als Brückenliganden bereits erfolgreich für zweikernige Übergangsmetallkomplexe angewendet.^[4] Ein dreikerniger Komplex mit verbrückendem 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) weist sogar ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den drei koordinierten (Tp*)Mo^{VO}Cl-Komplexeinheiten auf (Tp* = Tris((3,5-dimethylpyrazolyl)hydroborat)).^[5]

Die Verbrückung von drei Komplexeinheiten mit Metallen der ersten Übergangsreihe durch Phloroglucin ist wegen der geringen Stabilität solcher Komplexe schwierig. Wir haben daher einen Ansatz entwickelt, bei dem zur Stabilisierung Seitenarme mit weiteren chelatisierenden Koordinationsstellen in 2,4,6-Position mit dem Phloroglucingrundgerüst verknüpft werden. Abrahams et al. beschrieben einen ähnlichen Ansatz unter Verwendung von Azophenylfunktionen in 2,4,6-Position.^[6] Wir berichten hier über den Phloroglucin-abgeleiteten Liganden H₃L, der drei paramagnetische Kupferzentren durch drei Koordinationsstellen pro Metallzentrum verbrücken kann (Schema 1). Diese Verbrückung führt aufgrund von Spinpolarisierung zu ferromagnetischen Wechselwirkungen mit dem größtmöglichen Spingrundzustand.



Schema 1. Synthese des Liganden H₃L und Umsetzung zu den Komplexen 1³⁺ und 2.

Zur Synthese des Liganden wird 2,4,6-Triacetyl-1,3,5-trihydroxybenzol mit drei Äquivalenten *N,N*-Dimethylethylenediamin umgesetzt, wobei H₃L in guter Ausbeute entsteht (Schema 1). Die Umsetzung von H₃L mit Cu(BF₄)₂·3H₂O in Gegenwart von NEt₃ ergibt eine für Cu^{II}-Phenolatokomplexe typische grüne Lösung. Die Koordinationssphäre der drei Kupferionen wird durch Zugabe von drei Äquivalenten eines zweizähligen Liganden abgesättigt. Mit Bipyridin (bpy) erhält man [L{Cu^{II}(bpy)}₃](BF₄)₃ 1-(BF₄)₃ und mit Salicylaldehyd (Hsal) [L{Cu^{II}(sal)}₃] 2. Große, für eine Röntgenstrukturanalyse^[7] geeignete Einkristalle von 1-(BF₄)₃·2MeOH·HNMe₂·1.5H₂O wurden durch Diffundieren von *n*-Pentan in

[*] Dr. T. Glaser, Dipl.-Chem. M. Gerenkamp
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49)251-833-3108
E-mail: tglaser@uni-muenster.de

Dr. R. Fröhlich
Institut für Organische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
48149 Münster (Deutschland)

[**] T.G. dankt Prof. F. E. Hahn, Münster, für seine großzügige Unterstützung sowie Dr. E. Bill, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim, für die Ausführung der magnetischen und EPR-spektroskopischen Messungen und wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für T.G.) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (Kooperationsbereich Neue Materialien) gefördert.